

Вестник ТвГУ. Серия "Химия". 2016. № 3 С. 35–41

УДК 661.185.1

РАЗРАБОТКА ХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ ОТ МХОВ И ЛИШАЙНИКОВ

**Н.В. Веролайнен, Н.Ю. Герасимова, А.П. Муравьева, А.С. Зуева,
Л.И. Ворончихина**

Тверской государственный университет
Кафедра органической химии

Реакцией кватеринзации додецилдиметиламина хлористым бензилом синтезирован бензилдодецилдиметиламмоний хлорид, являющийся катионным поверхностно-активным веществом с эффективным бактерицидным и фунгицидным действием. Конденсацией этиленгликоля с фталевым и малеиновым ангидридами получен пленкообразователь полиэфир, на основе которого образован комплекс защитного действия от мхов и лишайников.

Ключевые слова: хлорид бензалкония, четвертичные соли аммония, бактерицидное средство, пленкообразователь.

Разработка новых поверхностно-активных веществ, обладающих улучшенными свойствами и имеющих перспективы дальнейшего использования, одно из важных современных направлений в органической химии [1; 2]. В настоящее время на рынке бактерицидных средств, выпускаемых в нашей стране, не достаточно составов, которые позволяют защищать поверхности крыш от мхов и лишайников. Так как с каждым годом строительство развивается все интенсивнее, то проблема создания такого защитного средства широкого спектра действия весьма важна и актуальна.

Четвертичные аммониевые соединения (ЧАС) давно используют в различных областях благодаря тому, что они сочетают в себе противомикробные, дезинфицирующие, гидрофобизирующие, антикоррозионные и другие уникальные свойства. Противомикробная активность четвертичных аммониевых солей зависит от типа заместителей у атома азота, длины углеводородной цепи радикала, степени его ненасыщенности и разветвленности, наличия различных функциональных групп. Максимальную активность проявляют соединения, которые содержат 10–16 атомов углерода в длинноцепочечном радикале, токсичность, наоборот, уменьшается по мере увеличения количества атомов углерода в радикале [3]. Выпускаемый промышленностью разных стран хлорид бензалкония принадлежит к указанному классу соединений и представляет собой смесь продуктов замещения: содержит в своем составе, кроме метилов, радикалы от C_3 до C_{16} . Являясь катионным поверхностно-активным

веществом, хлорид бензалкония снижает поверхностное натяжение на границе раздела двух сред, притягивает отрицательно заряженные частицы и микроорганизмы, приводит к повреждению мембран клеток, денатурации внутриклеточных белков, нарушению обменных процессов в клетках, что в конечном счете приводит к гибели микроорганизмов.

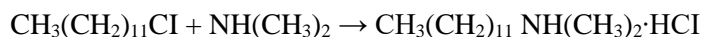
Хлорид бензалкония эффективен против многих вредителей, включая плесень, мох, грибы и морские водоросли. Так же используется для очистки и подготовки всех типов твердых поверхностей [4]. Например, средство иностранного производства «Sambla-septik» для уничтожения мха на твердых поверхностях содержит в своем составе 4,5% -ную концентрацию хлорида бензалкония. Такое средство используется на крышах, фасадах, каменных лестницах, фундаментах, а также на различных строительных материалах. Существует похожее средство «BFA» с бактерицидным, фунгицидным и альгицидным действием для очистки и грунтования строительных материалов, пострадавших от биологического фактора, содержащее в качестве действующего вещества 1% хлорида бензалкония.

Из литературных источников известно, что эффективное бактерицидное действие на мхи и лишайники оказывают четвертичные аммониевые соли производные хлорида бензалкония с длинноцепочечными радикалами децил и додецил [5]. Поэтому в работе для создания бактерицидного комплекса защитного действия был синтезирован бензилдодецилдиметиламмоний хлорид, определена его оптимальная концентрация и изучены коллоидно-химические свойства. Реакцией конденсации получен пленкообразователь полиэфир и проведены испытания наполненной пленки.

Объекты и методы исследования

Согласно литературным данным ряд авторов описывают получение бензилдодецилдиметиламмонийхлорида в три стадии: получение первичного амина по Габриэлю, диметилирование додециламина по реакции Лейкера Валлаха, кватернизация додецилдиметиламина бензилхлоридом [1].

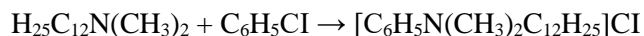
В настоящей работе получение третичного амина на основе диметиламина хлористого и додецил хлористого осуществляли по модифицированной методике согласно схеме:



В круглодонную колбу загружали при температуре 0 °С 3 мл додецила хлористого и 11 г диметиламина хлористого. Колбу закрывали обратным холодильником и нагревали в течение 0.5 ч при 165 °С. После окончания реакции смесь продуктов охлаждали до 0 °С и колбу открывали. В смесь аминов добавляли 0.5 г порошкообразной щелочи.

Продукт нагревали до 100 °С и отгоняли диметиламин. Полученный третичный амин отделяли деконтацией от соли и щелочи.

Далее проводили кватернизацию додецилдиметиламина хлористым бензилом согласно схеме



В круглодонную колбу с обратным холодильником помещали 0.04 моль додецилдиметиламина в 15 мл абсолютного ацетона. Непрерывно перемешивая, приливали 0.044 моль бензила хлористого. Реакционную массу выдерживали при 50 °С в течение 4 часов. Затем ацетон отгоняли и охлажденную реакционную массу обрабатывали абсолютным эфиром. Выход и физико-химические характеристики полученных соединений представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Выход и физико-химические константы полученных соединений

Формула	М, г/моль	Т _{пл} , °С	Выход, %	Внешний вид
$\text{H}_{25}\text{C}_{12}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	213	291-292	43	твердое вещество желтого цвета
$[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}]\text{Cl}$	340	172-173	72	кристаллическое вещество белого цвета

Бензилдодецилдиметиламмоний хлорид представляет собой кристаллическое вещество белого цвета, хорошо растворимое в воде, нерастворимое в диэтиловом эфире, хлороформе. Наличие четвертичного атома азота в соли подтверждено качественными реакциями на КПАВ.

Состав и строение продукта реакции подтверждены данными ИК-спектроскопии [6]. ИК-спектры сняты на Фурье спектрометре «Bruker Eguinox 55» в таблетках КВг марки о.с.ч. Полосы поглощения валентных колебаний бензилдодецилдиметиламмоний хлорида представлены в табл. 2.

В работе изучены коллоидно-химические свойства и адсорбционная способность водных растворов бензилдодецилдиметиламмоний хлорида. Результаты исследований представлены в табл. 3.

Таблица 2.

ИК-спектроскопические характеристики
бензилдодецилдиметиламмоний хлорида

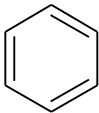
Структурные фрагменты	Частота, см^{-1} (длина волны, мкм)	Типы колебаний (интенсивность)	Комментарии
CH_3-	2975-2950 (3.36-3.39) 2885-2860 (3.47-3.50) 1470-1435 (6.80-6.97) 1385-1370 (7.22-7.30)	$\nu_{\text{as}} \text{C-H}$ $\nu_{\text{s}} \text{CH (c)}$ $\nu_{\text{as}} \text{CH (cp)}$ $\nu_{\text{s}} \text{CH (c)}$	N-CH_3 1426 см^{-1}
CH_2-	2940-2915 (3.40-3.45) 2870-2845 (3.49-3.52) 1480-1440 (6.76-6.94)	$\nu_{\text{as}} \text{CH (c)}$ $\nu_{\text{s}} \text{CH (c)}$ $\nu_{\text{as}} \text{CH (cp)}$	
	1600-1575 (6.16-6.35) 1525-1475 (6.56-7.78) 1590-1575 (6.29-6.36) 1465-1440 (6.38-6.94)	Полосы переменной интенсивности	Полоса 1450 см^{-1} перекр. полосой деформационных колебаний CH_2 .
N^{+4}	-		Не имеет характеристических полос

Таблица 3.

Поверхностно-активные свойства бензилдодецилдиметиламмоний хлорида в
воде

C, моль/л	T, °C	$\sigma_{\text{ККМ}}$, мН/м	ККМ·10 ² , моль/л	G, Нм ² /кмоль	$\Gamma_m \cdot 10^8$, кмоль/м ²
10 ⁻⁴	22	67		0.624	5.8
10 ⁻³	22	64	26	0.233	8.2
10 ⁻²	22	60		0.129	11.4

Для определения температурного интервала использования полученной четвертичной соли в защитном комплексе изучали термическую стабильность бензилдодецилдиметиламмоний хлорида. Данные дифференциальной термогравиметрии получены на приборе «Netzsch STA 449 F3», температурный интервал 25–550 °C, скорость нагрева – 5 град/мин в токе воздуха. Результаты исследования термической стабильности бензилдодецилдиметиламмоний хлорида представлены на рис. 1.

Процесс термического разложения является одностадийным, о чем говорит перегиб на кривой потере массы. Додецилбензилдиметиламмония хлорид устойчив до 172 °C и постепенно разлагается в интервале 300–500 °C с полной потерей массы.

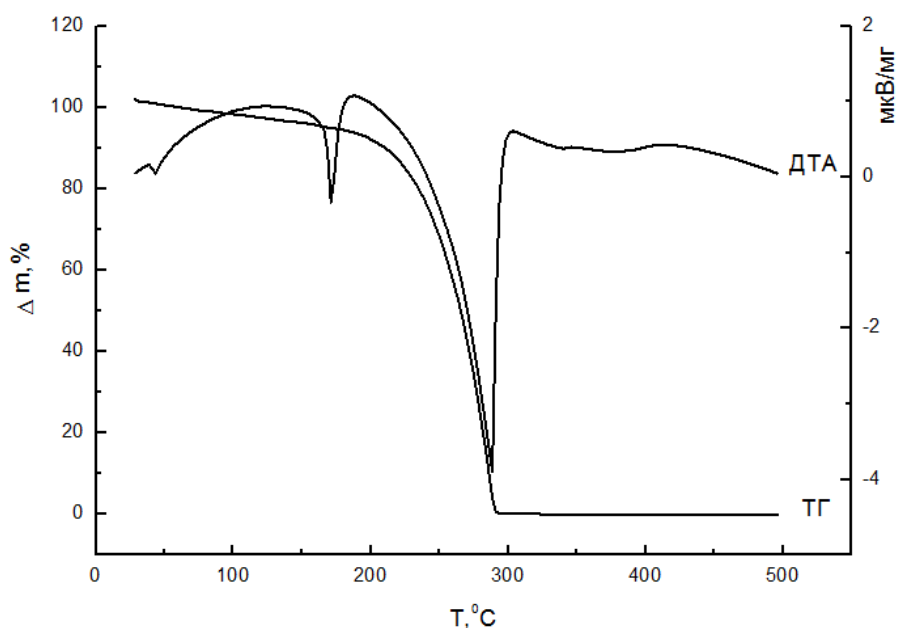
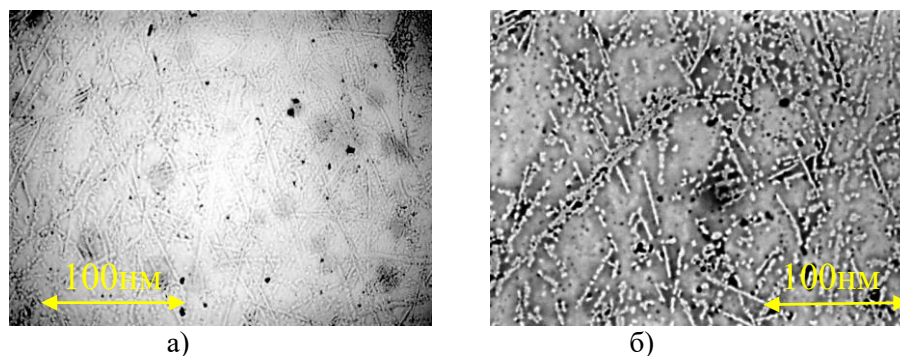


Рис. 1. Кривая потери массы и кривая ДТА бензилдодецилдиметиламмоний хлорида

Для создания защитного комплекса бактерицидного действия в работе синтезировали пленкообразователь. Полиэфир был получен конденсацией этиленгликоля с малеиновым ангидридом. Для создания пленок с улучшенными механическими свойствами функциональность полиэфира регулировали частичной заменой малеинового ангидрида – фталевым ангидридом в соотношении 1:3. Полученный полиэфир в виде вязкой прозрачной массы наносили на предметные стекла, где пленки осушали на воздухе. В другую часть полиэфира добавляли синтезированный в работе бензилдодецилдиметиламмоний хлорид с наполнением 1% от массы полимера. Исследование реологических свойств пленок проводили в течение 60 суток, наполненные пленки прочно совместимы с гидрофильной поверхностью и не отстают от подложки на протяжении всего времени эксперимента.

Исследование пленки полиэфира и пленок полиэфира с бензилдиметилдодециламмоний хлоридом проводили с помощью электронной микроскопии на микроскопе «Axivert 200 MAT Zeiss». Электронные микрофотографии пленок представлены на рис. 2.



Р и с . 2. Электронные фотографии пленки полиэфира (а) и пленки полиэфира с наполнением бензилдодецилдиметиламмоний хлорида (б)

В результате проделанной работы предложен способ создания комплекса защитного бактерицидного действия поверхностей от мхов и лишайников на основе пленкообразователя полиэфира и хлорида бензилдодецилдиметиламмония.

Благодарим отделение физико-химического анализа химико-технологического факультета ЦКП ТвГУ за проведение термического анализа.

Список литературы

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Л.П. Зайченко СПб.: Профессия, 2005. 240 с.
2. Холмберг К., Йенссон И., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
3. Ворончихина Л.И., Бурачук Н.В., Ширяева Е.А. // Вестник ТвГУ Серия: «Химия». 2005. № 2. С. 87–91.
4. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов. /А.А. Абрамзон, Л.П. Зайченко, С.И. Файнгольд; под ред. А.А. Абрамзона. Л.: Химия, 1988. 200 с.
5. Земная С.А., Павлов А.А., Гуштин Н.В. Катионные поверхностно-активные вещества. М.: 1979. 152 с.
6. Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. М., Изд-во Моск. ун-та. 1979. 240 с.

DEVELOPMENT OF THE CHEMICAL METHOD OF PROTECTION OF SURFACES AGAINST MOSSES AND LICHENS

**N.V. Verolainen, N.Yu. Gerasimova, A.P. Muravjova, A.S. Zueva,
L. I. Voronchikhina**

Tver state university
Chare of organic chemistry

Reaction of a kvaterinzation of a dodetsildimetilamin chloride Benzylum has synthesized the benzildodetsildimetilammony chloride which is cationic surface-active substance with effective bactericidal and fungicide action. Condensation of ethylene glycol with phthalic and maleic anhydrides has received filming agent polyair on the basis of which the complex of protective action from mosses and lichens is formed.

Keywords: *chloride benzalkoniya, quarternary salts of ammonium, bactericidal means, filming agent.*

об авторах:

ВЕРОЛАЙНЕН Наталья Владимировна – кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, nataliverolainen@mail.ru

ГЕРАСИМОВА Наталья Юрьевна – студентка IV курса химико-технологического факультета ТвГУ

МУРАВЬЕВА Анна Павловна – ученица 11-го класса МОУ СОШ №51

ЗУЕВА Алена Сергеевна - ученица 11-го класса МОУ СОШ №51

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета ТвГУ, Ekaterina.2410@mail.ru